

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-194060
(P2002-194060A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51) Int.Cl.⁷
 C 0 8 G 59/62
 C 0 8 K 3/00
 C 0 8 L 63/00
 H 0 1 L 23/29
 23/31

識別記号

F I
 C 0 8 G 59/62
 C 0 8 K 3/00
 C 0 8 L 63/00
 H 0 1 L 23/30

テマコード*(参考)
 4 J 0 0 2
 4 J 0 3 6
 C 4 M 1 0 9
 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2000-394835(P2000-394835)

(22)出願日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(71)出願人 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (72)発明者 森山 博
 千葉県市原市山木925-28
 (72)発明者 吉沢 正和
 千葉県市原市根田4-3-11
 (74)代理人 100088764
 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

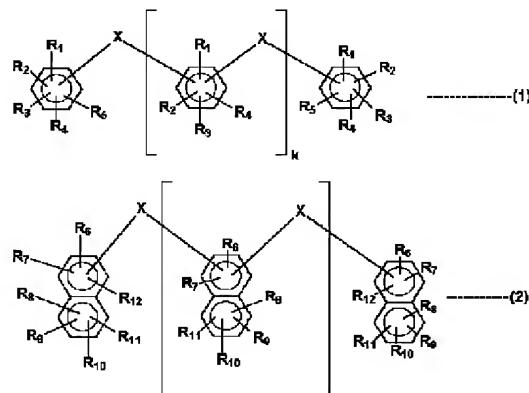
(54)【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ハロゲンによる難燃処方に代わるハロゲンフリーの難燃処方として優れた難燃効果を発現させると共に、耐水性の物性に優れ、また電気積層板用途における密着性に優れる難燃性エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表わされるエポキシ樹脂と硬化剤としてフェニルフェノール型フェノール樹脂を必須成分とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

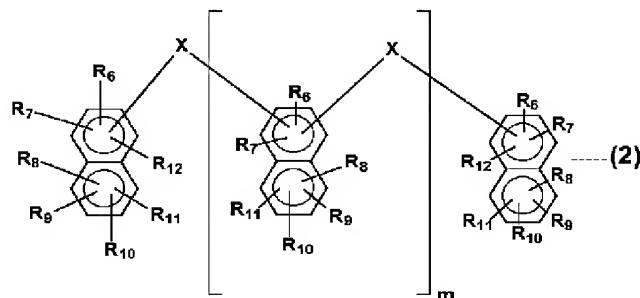
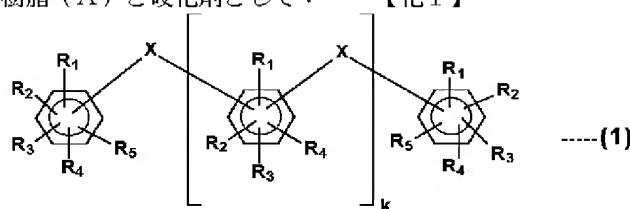
【化1】



(一般式(1)、(2)中のk、及びmは、それぞれ独立に1~10の繰り返し単位数を表わし、R₁~R₁₂のうち任意の1つはエポキシ基を表わし、R₁~R₁₂のその他は、それ各自立に、エポキシ基、水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基、またはフェニル基を表わす。また、Xはフェニレンジアルキレン基、又は、ナフタレンジアルキレン基を表す。)

【特許請求の範囲】

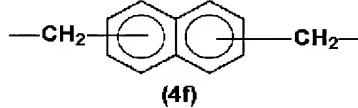
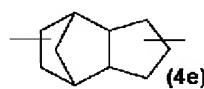
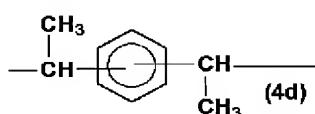
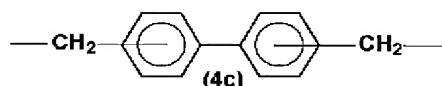
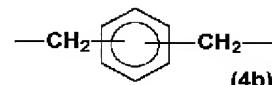
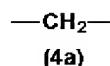
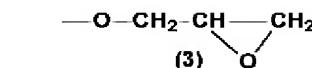
【請求項1】 下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表わされるエポキシ樹脂(A)と硬化剤として*



(一般式(1)中のkは、それぞれ独立に1～10の繰り返し単位数を表わし、R₁～R₄のうち任意の1つは下記構造式(3)を表わし、R₁～R₄のその他とR₅は、それぞれ独立に、下記構造式(3)、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基を表わし、一般式(2)中のmは、それぞれ独立に1～10の繰り返し単位数を表わし、R₆～R₁₀のうち任意の1つは下記構造式(3)を表わし、R₆～R₁₁のその他とR₁₂は、それぞれ独立に、下記構造式(3)、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基を表わす。また、Xは下記一般式(4a)～(4f)を表す。)

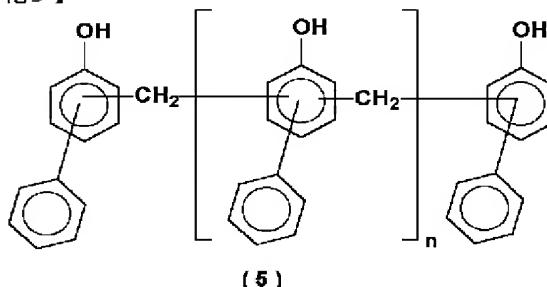
【化2】

30
※



【化3】

40



(式中、nは、それぞれ独立に1～10の繰り返し単位数を表す。)

50 【請求項2】 一般式(1)、及び一般式(2)中のX

がフェニレンジアルキレン基、ビフェニレンジメチレン、又はナフタレンジメチレン基である請求項1記載の組成物。

【請求項3】一般式(1)及び一般式(2)中の、R₁～R₄及びR₆～R₁₁のうち任意の1つが、下記構造式(3)であり、その他はR₁～R₁₂水素原子である請求項2記載の組成物。

【請求項4】更に、硬化剤として、窒素原子含有化合物を含むものである請求項1～4の何れか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】更に、無機充填剤(C)を含有する請求項1～4の何れか1つに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲンフリーの難燃性組成物として有用な難燃性エポキシ樹脂組成物に関し、具体的には、ハロゲンフリーの難燃組成物として、塗料、半導体封止用組成物又は積層板用として有用であり、特に封止材及び積層板(プリント配線板)用組成物として難燃効果のみならず耐熱性および耐湿性に優れた封止材及び積層板を提供し得る難燃性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、その優れた密着性、電気特性(絶縁性)ゆえに電気電子材料部品を中心に幅広く使用されている。

【0003】これら電気電子材料部品は、ガラスエポキシ積層板やIC封止材に代表される様に高い難燃性(U.L:94V-0)が求められる為、通常ハロゲン化されたエポキシ樹脂が用いられている。例えば、ガラスエポキシ積層板では、難燃化されたFR-4グレードとして、一般に臭素で置換されたエポキシ樹脂を主原料成分とし、これに種々のエポキシ樹脂を混合したエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とを配合して用いられている。

【0004】しかし、このようなハロゲン化されたエポキシ樹脂の使用は、近年のダイオキシンに代表される環境問題の一要因となっている他、高温環境下でのハロゲン解離による電気的な長期信頼性への悪影響などから、ハロゲンの使用量を低減するか、ハロゲンに代替できる

他の化合物を使用した難燃剤、あるいは他の難燃処方が強く求められている。

【0005】そこで、従来はこの様なハロゲンによる難燃処方に代わる技術として、例えばリン酸エステル系化合物などを添加系難燃剤として使用する技術が種々検討されているが、このような技術は何れも成形品の耐熱性や耐水性等の低下、更にとりわけ電気積層板用途における密着性の低下を来すものであった。そこで、反応型のリン系化合物を使用して成形品の耐熱性、耐水性等を改善したものとして、例えばエポキシ樹脂に特定のリン化合物を変性させて、成形品の耐熱性、難燃性等を図った技術等が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、環境問題からは、更に、ハロゲンを使用しないばかりか、リン元素も使用しない処方がのぞまれている。また、特定のリン化合物でエポキシ樹脂を変性させた樹脂においても難燃性には優れるものの、リン化合物の影響によって、吸湿耐熱性が悪化し、また密着性にも劣るものであった。

【0007】即ち、本発明が解決しようとする課題は、ハロゲン及びリンを使用しない難燃処方として優れた難燃効果を発現させると共に、成形品の耐熱性、耐水性の物性、特に吸湿後の耐半田性に非常に優れる封止材及び電気積層板用途における難燃性に優れる難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

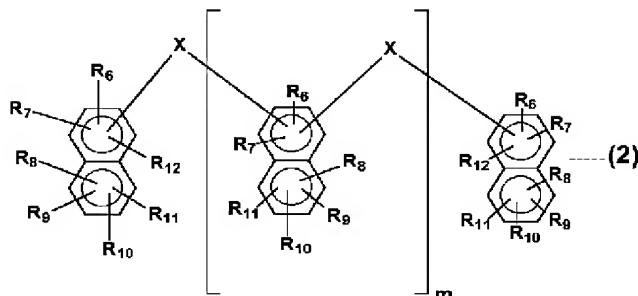
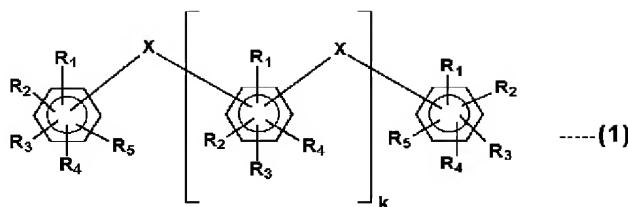
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を持つエポキシ樹脂(A)と特定の構造を持つフェノール樹脂

(B)を必須成分として組み合わせた難燃性エポキシ樹脂組成物により、ハロゲンフリーであって、更にリンも使用しなくとも、難燃化が図れ、吸湿後の耐半田性、密着性、耐熱性、耐水性を改善できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

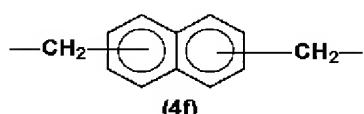
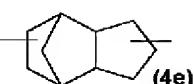
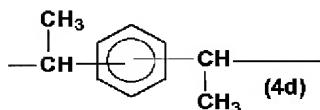
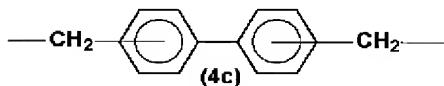
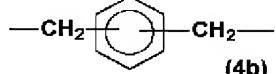
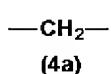
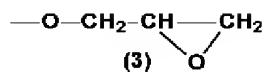
【0009】即ち、本発明は、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表わされるエポキシ樹脂(A)と硬化剤として下記一般式(5)で示されるフェニル基を置換基として有するフェノール樹脂(B)を必須成分とする難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【化4】



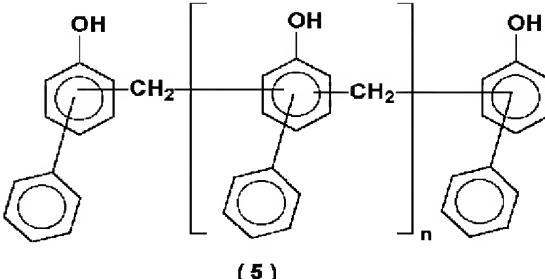
(一般式(1)中のkは、それぞれ独立に0～10の繰り返し単位数を表わし、R₁～R₄のうち任意の1つは下記構造式(3)を表わし、R₁～R₄のその他とR₅は、それぞれ独立に、下記構造式(3)、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基を表わし、一般式(2)中のmは、それぞれ独立に0～10の繰り返し単位数を表わし、R₆～R₁₀のうち任意の1つは下記構造式(3)を表わし、R₆～R₁₁のその他とR₁₂は、それぞれ独立に、下記構造式(3)、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基を表わす。また、Xは下記一般式(4a)～(4f)を表す。)

【化5】



【化6】

* 20



(式中、nは、それぞれ独立に0～10の繰り返し単位数を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】

【0011】本発明に係るエポキシ樹脂(A)は、フェノール、及びナフトールを上記一般式(4)に表わされるアルキレン基、またはアラルキレン基で連結した構造を有する芳香族ポリオール化合物を原料として、エピクロロヒドリン等のエピハロヒドリン類を反応して得られる。前記の芳香族ポリオール化合物から本発明のエポキシ樹脂(A)を得る方法としては例えばそれ自体公知の方法が採用できる。例えば、前記芳香族ポリオール化合物とエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン等のエピハロヒドリンの溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を添加し、または添加しながら20～120℃で1～10時間反応させることにより本発明で用いるエポキシ樹脂を得ることが出来る。

【0012】本発明に係るエポキシ樹脂(A)は、前記一般式(1)で表わされるものであれば、特に制限されるものではないが、耐熱性の点で分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂が好ましい。ここで、ハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂とは、上記のような方法でエポキシ樹脂を製造する際、エピクロロヒドリンと反応させる原料フェノール樹脂中にハロゲン原子が含まれていないか或いはハロゲン原子で実質的に変性されていないエポキシ樹脂であ

*

50

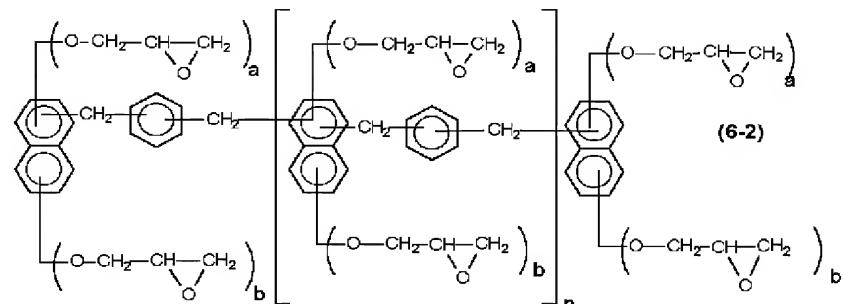
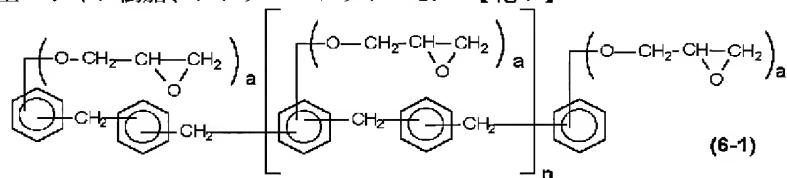
る。即ち、通常のエピクロルヒドリンの使用により混入される塩素分は含んでいてもよく、具体的にはハロゲン原子量5000 ppm以下であることが好ましい。

【0013】前述のエポキシ樹脂(A)としては、一般式(1)及び/または一般式(2)で表わされ、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、とくに、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジ¹⁰

*エンフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0014】中でも、下記一般式(6)～(9)で表わされる、フェノール類やナフトール類がフェニレンジアルキレン基、ナフタレンジアルキレン基又は、ビフェニルアルキレン基を介して連結されている化合物類とエピクロルヒドリンとの縮合反応で得られるフェノールアラルキル型エポキシ樹脂類、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂類、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂類が好ましい。

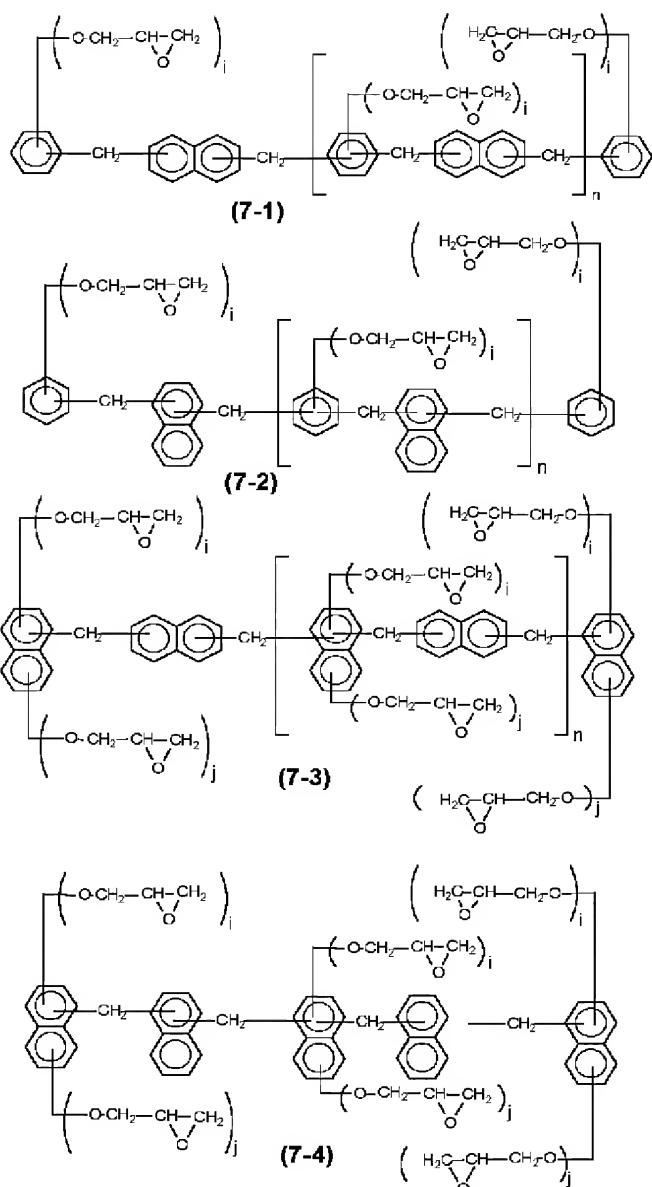
【化7】



(式中、a及びbは、0～3の整数で同時に0ではない
繰り返し単位数であってを、またnは0～10の繰り返※

※し単位数を、それぞれ独立に表わす。)

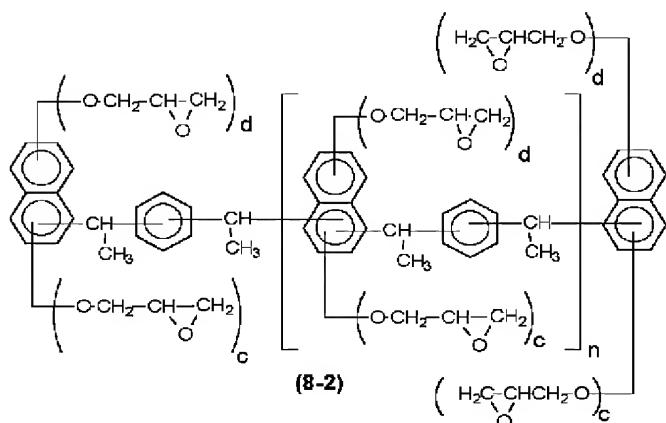
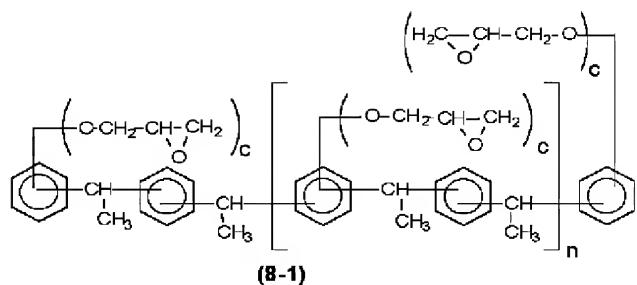
【化8】



(式中、*i* 及び *j* は0～3の整数で同時に0ではない繰り返し単位数を、また*n*は0～10の繰り返し単位数 * を、それぞれ独立に表わす。) 【化9】

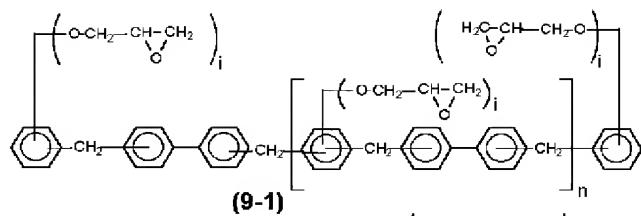
1 1

1 2

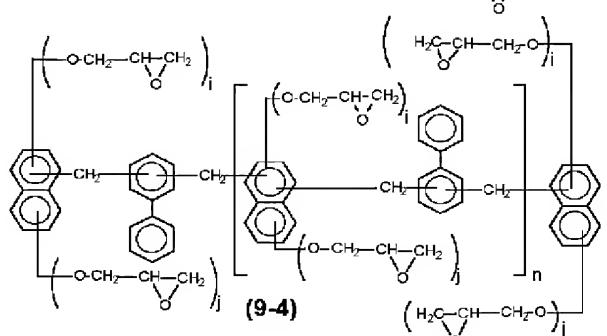
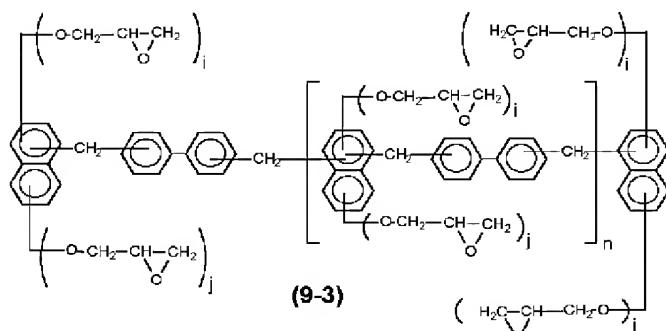
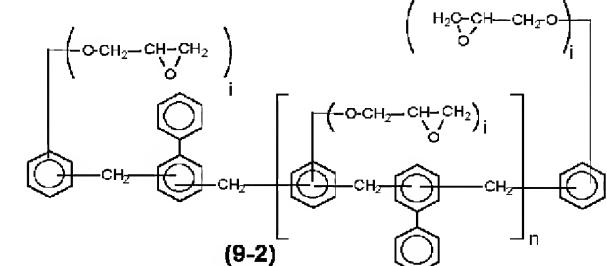


(式中、c 及び d 0～3の整数で同時にOではない繰り返し単位数を、それぞれ独立に表わす。)
nは0～10の繰り返し単位数 * 【化10】

13



14



(式中、i 及び j は0～3の整数で同時に0ではない繰り返し単位数を、またnは0～10の繰り返し単位数を、それぞれ独立に表わす。)

【0015】中でも、難燃性の面からは、一般式(1)におけるXがフェノールアラルキル基、ナフトールフタルキル基、ビフェニルアラルキル基の順で好ましい。即ち、上記一般式(6-1)及び一般式(6-2)で示される構造を有する樹脂が好ましく、特に一般式(6-1)で表わされる樹脂が好ましい。

【0016】また、上記一般式(6)～(9)中のa、b、i、j、c、dは、それぞれ独立に、0～3の繰り返し単位を表わすが、耐熱性、難燃性、基材への密着性等を勘案して、適宜調整することができる。

【0017】これらのエポキシ樹脂(A)は、その使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく、2種類以上の併用も可能である。

【0018】また、このエポキシ樹脂(A)において

*は、最終的に得られる難燃性エポキシ樹脂組成物の難燃効果を飛躍的に向上できる点からエポキシ当量100～500グラム/当量(以下g/eqと記す)であることが好ましい。

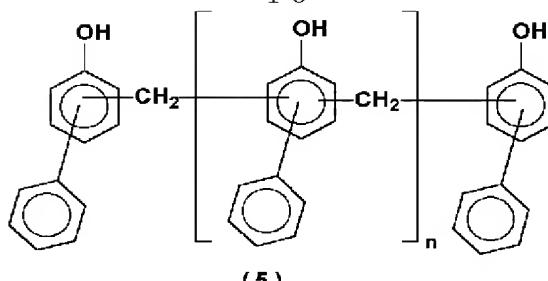
【0019】本発明に係るエポキシ樹脂及び硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物の構成成分であるエポキシ樹脂40は、前述の特定な構造を有するエポキシ樹脂(A)を必須成分とするが、その他のエポキシ樹脂を加えることができる。その他のエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂類、シクロヘキセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂類、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂類、シクロペンタジエンオキサイド基を有するエポキシ樹脂類、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の

エポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂類、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂類、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等のヒダントイン型エポキシ樹脂類、トリアリルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂類、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ]-2-プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂類、テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂類などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、その使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく、2種類以上の併用も可能である。また、使用に際し、組成物の使用目的に沿って、耐熱性、機械強度、耐水性、密着性等の特性により、適宜選択可能である。

【0020】また、上記の各エポキシ樹脂と共に以下の化合物、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-S e c -ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド等の1官能性エポキシ化合物を用いてよい。

【0021】次に、本発明の組成物の構成成分として用いられる硬化剤としては、フェノール樹脂(B)を必須成分とする。フェノール樹脂(B)としては、下記一般式(5)に示される構造を有するようにフェニル基を置換基として有するフェニルフェノールノボラック樹脂が挙げられる。

【化11】



これらの樹脂として例えば、オルソフェニルフェノールノボラック樹脂、パラフェニルフェノールノボラック樹脂が挙げられるが、中でもオルソフェニルフェノールノボラック樹脂が好ましい。

【0022】エポキシ樹脂と硬化剤の配合量は、エポキシ基1当量当たり、全硬化剤の活性水素が0.2~1.2当量となる範囲で調整して配合することが好ましい。

【0023】したがって、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)として上記一般式(6-1)及び一般式(6-2)で示される構造を有する樹脂、特に、一般式(6-1)で表わされる樹脂であって、フェノール樹脂(B)としてオルソフェニルフェノールノボラック樹脂である組み合わせの時が、難燃性の面からは、特に好ましい。

【0024】また硬化剤としては、前記のフェノール樹脂(B)を単独で使用することはもちろん、他の一般的な硬化剤と併用することも可能である。硬化剤としては、例えば、ジアンジアミド、イミダゾール、BF₃-アミニ錯体、グアニジン誘導体等の潜在性アミン系硬化剤類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、シクロホスファゼンオリゴマー等のリン、窒素含有化合物類、フェノール類とトリアジン環を有する化合物類、或いはフェノール類とトリアジン環とアルデヒド類の混合物または縮合物等の窒素原子含有化合物類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂等のノボラック樹脂類、ポリアミド樹脂、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤等を挙げられる。これらの硬化剤をフェノール樹脂(B)と併用する場合、単独で使用しても、2種以上併用してもよい。この場合のエポキシ樹脂と硬化剤の配合量は、エポキシ基1当量当たり、全硬化剤の活性水素が0.2~1.2当量となる範囲で調整して配合することが好ましい。

【0025】これらの硬化剤を、フェノール樹脂(B)と併用する際には、上記のなかでも特に、耐水性、密着性と難燃効果が相乗的に向上する点からジアンジアミドに代表される窒素原子を含有する硬化剤、またはフェノール類とトリアジン環とアルデヒド類の混合物または縮合物が好ましい。

【0026】硬化促進剤についても公知慣用のものがい

ずれも使用できるが、例えば、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

【0027】また、本発明の組成物は、上記した各成分に加え、更に無機充填剤(C)を使用してもよく、特に封止材用組成物としては、この無機充填剤(C)は必須の成分となる。ここで、使用し得る無機充填剤(C)は、特に限定されるものではないが、例えば、シリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。無機充填材(C)は樹脂組成物中において0~90重量%を占める量が用いられ、これらの無機充填剤は、適宜に2種または、それ以上の混合として使用することも可能である。。更に本発明のエポキシ樹脂を用いた樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤を添加することができる。

【0028】無機充填剤(C)の使用量は特に制限されるものではないが、封止材用組成物の全量100重量部に対して無機充填剤(C)が20~80重量部となる範囲であることが好ましい。

【0029】本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて種々の添加剤、難燃剤、充填剤等を適宜配合することが出来る。

【0030】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、封止材及び電気積層板用として極めて有用であるが、硬化剤と組み合わせによって、例えば接着剤、注型、塗料等の各種用途に使用できる。即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性を低下させることなく、非ハロゲン系の難燃性硬化物を得られることから、封止、積層、塗料などの用途特にガラスエポキシ積層板やIC封止材用に適し、さらに金属密着性に優れるのでレジストや塗料用途にも適する被覆用エポキシ樹脂組成物を提供することが出来る。また、電気積層板用としては銅箔との密着性に優れる点から樹脂付き銅箔等のいわゆるビルドアップ積層板用組成物として特に有用である。

【0031】上記した本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物から積層板を製造する方法としては、特に制限されなく、公知慣用の方法によって製造することができるが、例えばガラスクロス等の基板に本発明のエポキシ樹脂組成物を樹脂量30~70重量%となる割合で含浸してプリプレグとし、次いでこのプリプレグの1~10枚を加熱プレスして得る方法が挙げられる。

【0032】

【実施例】次に本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明する。尚、例中において「部」および「%」は特に断りのない限りすべて重量基準である。

【0033】合成例1

フェノール94部、メラミン15部、ベンゾグアナミン5部に41.5%ホルマリン45部、およびトリエチル

アミン0.4部を加え、系内のpHを8.2に調整し、発熱に注意しながら徐々に100°Cまで昇温した。100°Cにて5時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら120°Cまで2時間かけて昇温した。次に還流下にて3時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら140°Cまで2時間かけて昇温した。還流下で3時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら160°Cまで2時間かけて昇温した。更に還流下で3時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら180°Cまで2時間かけて昇温した。次に減圧下にて未反応のフェノールを除去し、該フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物を得た。以下のこの化合物をアミントリアジンノボラック樹脂と称する。得られたアミントリアジンノボラック樹脂は、窒素含有量14%、水酸基当量135グラム/当量(以下g/eq.と記す)であった。

【0034】実施例1

前記一般式(6-1)で表わされるエポキシ当量228g/eqのフェノールアラルキル型エポキシ樹脂94部、硬化剤として水酸基当量243グラム/当量(以下g/eqと記す)のオルソフェニルフェノール樹脂100部を各別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブに溶解させておいた硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾールを加えて、不揮発分(NV)が55%なるワニスを調製した。この際の硬化剤の量はエポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して活性水素当量が1.0当量となるような配合割合とし、また、硬化促進剤量はプリプレグのゲルタイムが170°Cで120秒になるように配合した。

【0035】かかるのち、それぞれの混合溶液を用い、30基材であるガラスクロスWEA 7628 H258N〔日東紡(株)製〕に含浸させ、160°C3分乾燥させて樹脂分40%のプリプレグを作製した。次いで、得られたプリプレグを8枚重ね合わせ、圧力3.9MN/m²、加熱温度170°C、加熱時間120分の条件で硬化させて積層板を作製した。

【0036】前述のようにして得られた各々の積層板について、ピール強度、層間剥離強度、難燃性、Tg(ガラス転移温度)、PCT吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。得られた結果を第1表に示す。尚、各試験は40以下の方法に従った。

〔ピール強度〕 JIS K 6481に準拠した。

層間剥離強度 JIS K 6481に準拠した。

〔難燃性〕 UL規格に準拠

〔Tg(ガラス転移温度)〕 DMA法にて測定。;昇温スピード3°C/min。

〔吸水率〕 PCT(プレッシャークッカー試験)にて121°C/湿度100%で処理した前後の重量変化(%)を吸水率として測定した。

〔耐ハンダ性〕 常態およびPCT処理後の積層板を260°Cのハンダ浴に30秒浸せきさせてその状態変化を観

察した。

判定基準：◎：外観変化なし、△：ミーズリングあり、
×：フクレ発生

【0037】実施例2

前記一般式（7-1）で表わされるエポキシ当量254 g/eqのナフトールアラルキル型エポキシ樹脂105部、硬化剤として水酸基当量243 g/eqのオルソフェニルフェノール樹脂100部各別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブに溶解させておいた硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾールを加えて、不揮発分（NV）が55%なるワニスを調製した。その後、実施例1と同様にして積層板を作製し、評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0038】実施例3

前記一般式（9-1）で表わされるエポキシ当量272のビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂112部、硬化剤として水酸基当量243のオルソフェニルフェノール樹脂100部各別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブに溶解させておいた硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾールを加えて、不揮発分（NV）が55%なるワニスを調製した。その後、実施例1と同様にして積層板を作製し、評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0039】実施例4

前記一般式（6-1）で表わされるエポキシ当量228 g/eqのフェノールアラルキル型エポキシ樹脂94部、硬化剤として水酸基当量243グラム/当量（以下 g/eqと記す）のオルソフェニルフェノール樹脂80部と合成例1で得たアミノトリアジンノボラック樹脂20部を各別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブに溶解させておいた硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾールを加えて、不揮発分（NV）が55%なるワニスを調製した。この際の硬化

剤の量はエポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して活性水素当量が1.0当量となるような配合割合とし、また、硬化促進剤量はプリプレグのゲルタイムが170℃で120秒になるように配合した。得られた結果を第1表に示す。

【0040】実施例5

前記一般式（6-1）で表わされるエポキシ当量228 g/eqのフェノールアラルキル型エポキシ樹脂94部、硬化剤として水酸基当量243グラム/当量（以下 g/eqと記す）のオルソフェニルフェノール樹脂100部を各別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブに溶解させておいた硬化促進剤2-エチル-4-メチルイミダゾールを加えて、更に、無機充填剤（C）としてアルミニナ30部を加えた後、不揮発分（NV）が55%なるワニスを調製した。この際の硬化剤の量はエポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して活性水素当量が1.0当量となるような配合割合とし、また、硬化促進剤量はプリプレグのゲルタイムが170℃で120秒になるように配合した。得られた結果を第1表に示す。

【0041】比較例1

硬化剤として、本発明に係るフェノール樹脂（B）の代わりに水酸基当量105 g/eqのフェノールノボラック樹脂43部を用いる以外は、実施例1と同様にしてワニス・積層板を作製し、評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0042】比較例2

硬化剤に、本発明に係るフェノール樹脂（B）の代わりに、ジシアソジアミド4.3部を用いる以外は、実施例30 1と同様にしてワニス・積層板を作製し、評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0043】

【表1】

21

22

第1表 実施例	1	2	3	4	5
エボキシ樹脂〔固形分〕(部)					
フェノールアルキル型エボキシ	94	—	—	94	94
ナフトールアルキル型エボキシ	—	104	—	—	—
ビフェニルアルキル型エボキシ	—	—	112	—	—
硬化剤〔固形分〕(部)					
オルソフェニル フェノールボラック樹脂	100	100	100	80	100
アミノトリアジンボラック樹脂	—	—	—	20	—
フェノールボラック樹脂	—	—	—	—	43
ジアンジアミド	—	—	—	—	—
無機充填剤；アルミナ(部)	—	—	—	—	30
ピール強度 (KN/m)	1.1	1.2	1.2	1.2	0.8
層間剥離強度 (KN/m)	1.0	1.0	1.1	1.1	0.7
難燃性 (UL94)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
Tg (°C) [DMA法]	150	155	153	153	150
吸水率 (PCT121°C/2hr 後)	0.05	0.06	0.06	0.26	0.05
耐湿耐ハンド性 常態	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121°C/2hr 後	◎	◎	◎	◎	◎
PCT121°C/4hr 後	◎	◎	◎	◎	◎

【0044】

* * 【表2】

第2表 比較例	1	2
エポキシ樹脂〔固形分〕(部)		
フェノールアルキル型エポキシ	94	94
ナフトールアルキル型エポキシ	—	—
ビフェニルアルキル型エポキシ	—	—
硬化剤〔固形分〕(部)		
オルソフェニル	—	—
フェノール/ホーラック樹脂	—	—
アミノトリシアシン/ホーラック樹脂	—	—
フェノール/ホーラック樹脂	43	—
ジシアンジアミド	—	4.3
無機充填剤；アルミナ(部)	—	—
ピール強度 (KN/m)	1.1	1.6
層間剥離強度 (KN/m)	1.0	1.5
難燃性 (UL94)	燃焼	燃焼
Tg (°C) [DMA法]	135	130
吸水率 (PCT121°C/2hr 後)	0.46	0.73
耐湿耐ハンド性 常態	◎	◎
PCT121°C/2hr 後	○	△
PCT121°C/4hr 後	×	×

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲンによる難燃処方に代わるハロゲンフリーの難燃処方として、優れた難燃効果を発現させると共に、成形品の耐熱性、耐水性に優れ、また電気積層板用途における吸湿耐半田性に優れ*

* る難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することができる。
従って、本発明の組成物は、電気電子、接着剤、注型、塗料等種々の分野に使用出来るものの、とりわけ電気積層用途において有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CC042 CC052 CD011 CD021
 CD051 CD061 CQ013 DE146
 DJ016 DJ046 EG007 EN007
 EN077 EU117 FD016 FD142
 FD153 FD157 GF00 GJ02
 GQ01
 4J036 AA01 AB01 AC01 AC05 AC08
 AD01 AD07 AD08 AF01 AF07
 AF21 DA01 DA02 DA05 DC03
 DC06 DC10 DC40 DC41 FA02
 FA05 FB07 GA02 GA06 JA07
 JA08
 4M109 EA02 EB03 GA10

DERWENT-ACC-NO: 2002-612418

DERWENT-WEEK: 200266

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame resisting epoxy resin composition which contains no halogen atoms and has high flame resistance as well as high water resistance, useful for laminate board

INVENTOR: MORIYAMA H; YOSHIZAWA M

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM INC [DNIN]

PRIORITY-DATA: 2000JP-394835 (December 26, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002194060 A	July 10, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002194060A	N/A	2000JP- 394835	December 26, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08K3/00 20060101
CIPS	C08G59/62 20060101

CIPS	C08L63/00 20060101
CIPS	H01L23/29 20060101
CIPS	H01L23/31 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002194060 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A flame resisting epoxy resin composition comprises (A) epoxy resin of formula (1) or (2), and (B) phenol resin of formula (5) as a curing agent.

DESCRIPTION - A flame resisting epoxy resin composition comprises (A) epoxy resin of (1) or (2), and (B) phenol resin of (5) as a curing agent.

k = 1-10;

R1-R4 = one of them is a group of (3), and the others are group of (3), hydrogen atom, 1-6C alkyl or phenyl;

R5 = group of (3), hydrogen atom, 1-6C alkyl or phenyl;

m = 1-10;

R6-R10 = one of them is a group of (3), the others are group of (3), hydrogen atom, 1-6C alkyl or phenyl;

R11, R12 = group of (3), hydrogen atom, 1-6C alkyl or phenyl; and

X = group of (4a)-(4f) preferably phenylene dialkylene, biphenylene dimethylene or naphthalene dimethylene.

n = 1-10.

-CH₂- (4a);

-CH₂-Ar-CH₂- (4b);

-CH₂-Bis-CH₂- (4c);

-CH(CH₃)-Ar-CH(CH₃)- (4d);

Ar = phenylene group; and

Bis = bisphenylene group.

USE - The epoxy resin composition is particularly useful for electrical or electronics materials (e.g. laminate), or for adhesives, casting materials and paints.

ADVANTAGE - The epoxy resin composition has high flame resistance and contains no halogen atoms and shows high heat resistance, high water resistance, high moisture resistance and high solder resistance.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Composition: A flame resisting epoxy resin composition optionally further contains (C) an inorganic filler.

Preferred Components: The curing agent is a compound containing a nitrogen atom.

94 parts by weight of a phenol aralkyl type epoxy resin having epoxy equivalent of 228 g/eq, and 100 parts by weight of orthophenyl phenol resin (having hydroxyl equivalent of 243 g/eq) as a curing agent were dissolved in methyl ethyl ketone separately and 2-

ethyl-4-methylimidazole dissolved in methyl cellosolve was added thereto to provide a varnish (nonvolatile component of 55 %).

TITLE-TERMS: FLAME RESISTANCE EPOXY RESIN COMPOSITION
CONTAIN NO HALOGEN ATOM HIGH WELL WATER
USEFUL LAMINATE BOARD

DERWENT-CLASS: A21 A85 G02 G03 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01B1; A05-C01B; A08-D; A12-E01; G02-A02G; G03-B02E2; L03-H04E3; L04-C17D; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ;
G1570*R G1558 D01 D11 D10
D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G1285
G1274 G1092 D01 D18 D76
F33 F30 D11 D10 D19 D33
D34 D35 D50 D94 D95 D07
D05 D17 D13 D20 D78; M9999
M2073; S9999 S1627 S1605;
H0022 H0011; P0464*R D01
D22 D42 F47;

Polymer Index [1.2] 018 ;
D11 D10 D19 D18 D31 D32
D33 D34 D76 D50 D86 D87
D88 D89 D90 D91 D92 D93
D94 F31 F30 F32 F33; M9999
M2073; S9999 S1627 S1605;
P0497 P0464 P0226 P0282
M2175 D01 D18; M9999
M2153*R; M9999 M2299;
M9999 M2324;

Polymer Index [1.3] 018 ;

D11 D10 D19 D18 D20 D32
D33 D34 D76 D78 D50 D93
D94 D95 F31 F30 F32 F33;
M9999 M2073; S9999 S1627
S1605; P0453 P0442 P0044
D01 D18 F30; P0464*R D01
D22 D42 F47; M9999 M2299;
M9999 M2324; M9999 M2175;
M9999 M2200; M9999
M2153*R;

Polymer Index [1.4] 018 ;
D05 D07 D11 D10 D17 D13
D19 D18 D34 D76 D78 D50
D93 D94 D95 F31 F30 F32
F33; M9999 M2073; S9999
S1627 S1605; P0613 P0033
P0044 D01 D13 D18 F30;
P0464*R D01 D22 D42 F47;
M9999 M2175; M9999 M2200;
M9999 M2153*R; M9999
M2299; M9999 M2324;

Polymer Index [1.5] 018 ;
D11 D10 D20 D18 D19 D32
D33 D34 D35 D76 D78 D50
D91 D92 D93 D94 D95 F31
F30 F32 F33; M9999 M2073;
S9999 S1627 S1605; P0497
P0464 P0226 P0282 M2175
D01 D18; M9999 M2153*R;
M9999 M2299; M9999 M2324;

Polymer Index [1.6] 018 ;
D05 D07 D11 D10 D17 D13
D19 D18 D20 D35 D76 D78
D50 D94 D95 F31 F30 F32
F33; M9999 M2073; S9999
S1627 S1605; P0613 P0033

P0044 D01 D13 D18 F30;
M9999 M2153*R; M9999
M2324; M9999 M2299; M9999
M2175; M9999 M2200;

Polymer Index [1.7] 018 ;
ND01; ND04; K9483*R;
K9676*R; Q9999 Q7818*R;
Q9999 Q7454 Q7330; B9999
B4239; K9449; B9999
B4706*R B4568; Q9999
Q6644*R; N9999 N5743;
Q9999 Q7158*R Q7114; Q9999
Q7330*R; B9999 B4717 B4706
B4568; B9999 B5094 B4977
B4740;

Polymer Index [1.8] 018 ;
D01 D11 D10 D19 D18 D35
D76 D50 D95 F33 F30; A999
A157*R;

Polymer Index [1.9] 018 ;
D01 D11 D10 D23 D22 D31
D45 D53 D51 D59 D75 D86
F17 R05205 129660; A999
A146;

Polymer Index [1.10] 018 ;
G1525 D01 D11 D10 D50 D84
F23 R00437 37; A999 A475;

Polymer Index [1.11] 018 ;
D00; A999 A237;

Polymer Index [2.1] 018 ;
D11 D10 D19 D18 D32 D76
D50 D93 F31 F30; P0226
P0282*R D01 D18 F30; A999

A157*R; A999 A782;

Polymer Index [2.2] 018 ;
B9999 B4900 B4740; B9999
B5094 B4977 B4740;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-173752

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-485007